

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 306 733 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- (45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **06.05.92** (51) Int. Cl.⁵: **C14C 9/00**
- (21) Anmeldenummer: **88113247.6**
- (22) Anmeldetag: **16.08.88**

(54) **Verfahren zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder durch Imprägnierung mit Fluorchemikalien.**

(30) Priorität: **24.08.87 DE 3728162**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.89 Patentblatt 89/11

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.05.92 Patentblatt 92/19

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 107 948
EP-A- 0 210 656
DE-A- 1 545 192

(73) Patentinhaber: **HOECHST AKTIENGESSELL-
SCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Münch, Norbert, Dr.**
Johann-Strauss-Strasse 39
W-6233 Kelkheim Taunus(DE)
Erfinder: **Schlösser, Lothar, Dr.**
Lindenau 5
W-6000 Frankfurt am Main 50(DE)
Erfinder: **Hudec, Gustav**
Ostring 29
W-6231 Schwalbach am Taunus(DE)

EP 0 306 733 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, das die Wirksamkeit von Fluorchemikalien, die zur gleichzeitigen Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder eingesetzt werden, erhöht. Das Verfahren kann vor oder während jedes Arbeitsganges nach der Gerbung, bevorzugt jedoch nach dem Absäuern, angewendet werden. Das Verfahren ist anwendbar auf zwischengetrocknete und nicht zwischengetrocknete (direkt gearbeitete) Leder.

Seit einigen Jahren zeichnet sich der Trend ab, alle Lederarten, insbesondere Bekleidungs-, Möbel- und Schuhoberleder, weniger oder gar nicht mehr zuzurichten. Dadurch werden Leder mit natürlicher Oberfläche, natürlichem Narbenbild und angenehmem Griff erhalten. Ein gravierender Nachteil einer schwächeren oder fehlenden Zurichtung liegt darin, daß die Pflegeleichtigkeit dieser Leder beträchtlich vermindert ist. Es fehlt die das Leder schützende Zurichtung ganz oder teilweise.

Die verminderte Pflegeleichtigkeit äußert sich beispielsweise in einer erhöhten Wasserzügigkeit, in der Ausbildung von Wasserrändern und einer stark erhöhten Anschmutzbarkeit.

Diese Nachteile lassen sich durch die Erhöhung der Olephobie und Hydrophobie mit Hilfe von Fluor-Imprägnierchemikalien ausgleichen.

Auf dem Markt werden eine Reihe von Imprägnierchemikalien angeboten, die sich in ihrer Wirkung in fünf Klassen unterteilen:

1. Imprägnierung durch Einlagerung wasserunlöslicher Stoffe wie feste Fette, Wachse oder Polymere.

Diese Stoffe verringern die Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit und somit den Tragekomfort von Bekleidungs- und Schuhoberleder.

2. Imprägnierung durch Einlagerung wasserquellender Stoffe wie Dicarbonsäurederivate (z.B. Alkylbernsteinsäure), Partialester von Polyalkoholen (z.B. Sorbitanmonooleat), niedrig ethoxylierte Fettalkohole und Fettsäuren und sulfoxidierte Paraffingatsche.

Bei diesen Stoffen handelt es sich um sogenannte W/O Emulgatoren.

3. Imprägnierung durch anionische Produkte wie z.B. Fettsäuren, die mit mehrwertigen Metallionen, wie z.B. Ca^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , hydrophobe Metallseifen bilden.

4. Imprägnieren durch komplexaktive Emulgatoren, die mit dem Chrom des Gerbstoffes eine koordinative Bindung eingehen, z.B. Phosphorsäuremonoalkylester, Citronensäuremonoalkylester.

5. Imprägnierung mit fluorhaltigen Produkten, die nicht mit mehrwertigen Metallionen nachbehandelt werden müssen, z.B. fluoriierte Additionsverbindungen.

Zwischen den Produkten, die unter Nr. 1 bis 4 genannt sind und den Produkten von Nr. 5, bestehen Unterschiede:

- Die Produkte 1 bis 4 lagern sich in die Faserzwischenräume ein (geschlossene Imprägnierung), die Produkte unter Nr. 5 umhüllen die Fasern (offene Imprägnierung).

Dadurch bleiben bei der offenen Imprägnierung Wasserdampf- und Luftdurchlässigkeit erhalten.

- Die Produkte 1 bis 4 verbessern nicht die Oleophobie, während ein wesentlicher Vorteil der Produkte unter Nr. 5 eine starke Erhöhung der Oleophobie der Leder ist. Je stärker ein Leder oleophobiert ist, desto stärker ist es auch schmutzabweisend.

- Die Produkte 1 bis 4 lagern sich über den gesamten Lederquerschnitt ein, während die Produkte unter Nr. 5 vorzugsweise auf der Oberfläche des Leders ihre Wirkung entfalten. Bei derartigen an der Lederoberfläche wirkenden fluorierten Imprägnierchemikalien wird ihre Wirksamkeit von der Arbeitsweise und von den in das Leder eingebrachten Chemikalien beeinflusst.

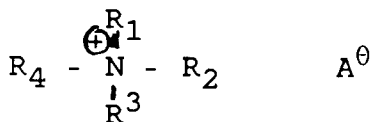
Aufgabe der Erfindung war deshalb, Hilfsstoffe zu finden, die eine gleichbleibende Wirksamkeit der an der Oberfläche wirkenden fluorierten Imprägnierchemikalien, unabhängig von der Arbeitsweise oder von den in das Leder zuvor eingebrachten Chemikalien, gewährleisten.

Aus der EP-A-0 210 656 ist ein Imprägnierspray für Leder bekannt, das neben Fluorcarbonharzen Polyacrylat-Hydrophobiermittel enthält. Gegenüber diesem Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, nicht nur die Hydrophobierung, sondern auch die Oleophobierung des Leders zu erhöhen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder durch Imprägnierung mit Fluorchemikalien gefunden, indem man vor oder gleichzeitig mit der Imprägnierung mit den Fluorchemikalien das Leder mit Harzen, quartären Ammoniumverbindungen, Aminen oder den in Anspruch 1 genannten Polymeren behandelt. Werden diese Produkte vor oder zusammen mit den Fluorchemikalien eingesetzt, erhöht sich die Wirksamkeit dieser Fluorchemikalien und wird nicht mehr von der Arbeitsweise oder von den in das Leder zuvor eingebrachten Chemikalien beeinflusst.

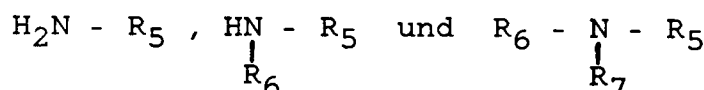
Als Harze für dieses Verfahren kommen in Frage Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit Melamin (Molverhältnis 3 : 1 bis 12 : 1, vorzugsweise 4 : 1 bis 6 : 1), Dicyandiamin (Molverhältnis 1 : 1 bis 3 : 1), Harnstoff (Molverhältnis 1 : 1 bis 3 : 1, vorzugsweise 1,5 : 1 bis 2,8 : 1), Phenol (Molverhältnis 0,5 : 1 bis 2 : 1), Naphthol (Molverhältnis 0,5 : 1 bis 2 : 1) und aromatische Sulfonsäuren, vorzugsweise Naphthalinsulfonsäure (Molverhältnis 3 : 1 bis 12 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 8 : 1).

Als quartäre Ammoniumverbindungen kommen Verbindungen der Formel



in Frage, worin R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_2 - C_{20} -Alkenyl, R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl und $A^\ominus$ ein Anion, wie etwa Chlorid, Methosulfat, Methophosphat bedeuten.

Als Amine kommen Verbindungen der folgenden Formeln in Frage



worin R_5 C_7 - C_{20} -Alkyl oder C_7 - C_{20} -Alkenyl, R_6 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl oder Benzyl und R_7 C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten.

Als polymere Verbindungen kommen Polymerisate in Frage, die aus folgenden Monomeren in verschiedenen Mengenverhältnissen polymerisiert werden können: Vinylacetat, Ethylen, Styrol, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäuremono- und diester, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylformamid, Diallyldimethylammoniumchlorid.

Die Molekulargewichte dieser Polymeren liegen im Bereich 2000 bis 50000, vorzugsweise 5000 bis 20000. Bevorzugt sind Polymere aus 60 bis 80 % Vinylacetat und 20 bis 40 % Ethylen bzw. 30 bis 60 % Styrol und 40 bis 70 % Maleinsäureanhydrid.

Als fluorhaltige Imprägnierchemikalien kommen in Frage:

Fluorcarbonharze, fluorierte Additions-, Polymerisations- und Kondensationsprodukte, perfluorierte Urethane, Harnstoffe, Ester, Sulfonamide, Carbamide, Amine, Carbonsäure, Alkohole, fluorierte Alkyl- und Arylverbindungen, oxethylierte Perfluoralkohole.

Vorzugsweise kommen Umsetzungsprodukte in Frage, die aus folgenden Verbindungen hergestellt werden:

Perfluoralkylethanol und Alkyl- oder Phenylisocyanat; Perfluoralkylethanol mit Epichlorhydrin und Alkyl- oder Phenylisocyanaten; polymere Perfluoracrylate. Die Perfluoralkylgruppen enthalten üblicherweise 4 bis 16 C-Atome.

Die obengenannten Harze, quartären Ammoniumverbindungen, Amine oder Polymere können entweder zusammen mit den Fluorchemikalien auf das Leder aufgebracht werden oder in einer separaten Behandlungsstufe nach dem Gerben, vorzugsweise nach dem Absäuern. Die Menge dieser Verbindungen beträgt 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, oder 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht. Die Behandlung des Leders mit den Fluorchemikalien und den genannten Hilfsmitteln erfolgt in üblicher Weise durch Imprägnieren mit einer Lösung, Emulsion oder Dispersion der genannten Produkte entweder in einem oder zwei Schritten wie oben dargelegt. Diese Imprägnierung geschieht durch Sprühen, im Tauchbad, im Faß, im Mischer oder in der Haspel. Man kann das erfindungsgemäße Verfahren auch kombinieren mit einer die Faserzwischenräume schließenden Füllimprägnierung wie eingangs erwähnt.

EP 0 306 733 B1

Beispiel 1

5	Ausgangsmaterial:		Chromgegerbtes, nachgegerbtes und gefettetes Crust; die %-Angaben sind auf Trockengewicht des Leders bezogen	2 h walken
		1000,0 % 2,0 %		
10			Wasser 45 ° C Ammoniak 25 %ig neue Flotte	
15		400,0 % 1,0 % 2,0 %	Wasser 45 ° C Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und β -Naphthalinsulfonsäure Farbstoff	1 h walken
20	Zusatz:	1,5 %	Ameisensäure 85 %ig	20 min walken
			neue Flotte	
25		400,0 % 2,0 %	Wasser 45 ° C Farbstoff	30 min walken
30	Zusatz:	0,5 %	Ameisensäure 85 %ig	20 min walken
			neue Flotte	
35		400,0 % 0,5 % 1,0 % 4,0 %	Wasser 45 ° C Ameisensäure 85 %ig Kondensationsprodukt aus Formaldehyd mit Dicyandiamin (44 %) fluoriertes Imprägniermittel (17 %ig an Wirkstoff)	20 min walken
40			spülen, spannen, trocknen (50 ° C), millen	

EP 0 306 733 B1

Beispiel 2

5	Ausgangsmaterial:		Gefalztes Chromleder; die %-Angaben beziehen sich auf das Falsgewicht.	1 h walken
		200,0 % 1,0 % 1,0 %		
10			Wasser 50 ° C Natriumbikarbonat Natriumformiat	
			neue Flotte	
		100,0 % 3,0 %	Wasser 50 ° C Glutardialdehyd	1 h walken
15	Zusatz:	5,0 %	Fettlicker	30 min walken
			neue Flotte	
20		100,0% 5,0 %	Wasser 50 ° C Styrol-Maleinsäureanhydrid Kondensationsprodukt (50 %ig)	15 min walken
25	Zusatz:	5,0 %	Styrol-Maleinsäureanhydrid Kondensationsprodukt (50 %ig)	15 min walken
	Zusatz:	0,5 %	Farbstoff	30 min walken
30	Zusatz:	1,0 %	Ameisensäure (85 %ig)	30 min walken
			neue Flotte	
35		100,0 % 3,0 %	Wasser 60 ° C Fettlicker	30 min walken
			neue Flotte	
40		100,0 % 0,5 %	Wasser 45 ° C Vinylacetat-Ethylen-Copolymer-Dispersion (50 %)	30 min walken
45	Zusatz:	2,0 %	fluoriertes Imprägniermittel (17 %ig an Wirkstoff)	
			betriebsübliche Fertigstellung	

Beispiel 3

5	Ausgangsmaterial:		Chromgegerbtes, nachgegerbtes und gefettetes Crust; die %-Angaben sind auf 5 Trockengewicht des Leders bezogen	2 h walken
		1000,0 % 2,0 %		
10			Wasser 50 ° C Ammoniak (25 %ig)	
			neue Flotte	
15		400,0 % 1,0 % 10,0 %	Wasser 45 ° C Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und β -Naphthalinsulfosäure Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und 4,4'-Dioxydiphenylsulfon und Phenol (95 %ig)	30 min walken
	Zusatz:	2,0 %	Farbstoff	1 h walken
20	Zusatz:	2,5 %	Ameisensäure (85 %ig)	20 min walken
			neue Flotte	
25		400,0 % 2,0 %	Wasser 45 ° C Farbstoff	30 min walken
	Zusatz:	0,5 %	Ameisensäure (85 %ig)	20 min walken
30			neue Flotte	
		400,0 % 0,5 %	Wasser 45 ° C Ameisensäure 85 %ig	10 min walken
35	Zusatz:	1,0 % 4,0 %	Dimethyldistearylammoniumchlorid fluoriertes Imprägniermittel (17 %ig an Wirkstoff)	20 min walken
			betriebsübliche Fertigstellung	

Patentansprüche

- Verfahren zur Hydrophobierung und Oleophobierung von Leder durch Imprägnierung mit Fluorchemikalien, dadurch gekennzeichnet, daß man vor oder gleichzeitig mit der Imprägnierung mit den Fluorchemikalien das Leder mit Harzen, quartären Ammoniumverbindungen, Aminen oder Polymeren behandelt, wobei die Polymeren aus folgenden Monomeren polymerisiert werden können: Vinylacetat, Ethylen, Styrol, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäuremonoester und -diester, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylformamid und Diallyldimethylammoniumchlorid.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Harze, quartären Ammoniumverbindungen, Amine oder Polymeren in einer Menge von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht, oder 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht, einsetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Imprägnierung mit den Fluorchemikalien und den Hilfsmitteln mit einer die Faserzwischenräume schließenden Füllimprägnierung kombiniert.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren vor oder während jeden Arbeitsganges nach der Gerbung, vorzugsweise nach dem Absäuern, angewendet wird.

Claims

5

1. A process for rendering leather hydrophobic and oleophobic by impregnation with fluoro chemicals, which comprises treating the leather with resins, quaternary ammonium compounds, amines or polymers before or at the same time as the impregnation with the fluoro chemicals, it being possible to polymerize the polymers from the following monomers: vinyl acetate, ethylene, styrene, maleic anhydride, maleic acid, maleic acid monoesters and diesters, N-vinyl-N-methylacetamide, vinylformamide and diallylmethylammonium chloride.

10

2. The process as claimed in claim 1, wherein the resins, quaternary ammonium compounds, amines or polymers are used in an amount of 0.05 to 10 % by weight, based on the shaved weight, or 0.1 to 20 % by weight, based on the dry weight.

15

3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the impregnation with the fluoro chemicals and the auxiliaries is combined with a plumping impregnation which closes the fiber interstices.

4. The process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the process is used before or during each operation after tanning, preferably after acidification.

20

Revendications

1. Procédé pour rendre un cuir hydrophobe et oléophobe par imprégnation par des substances chimiques fluorées, caractérisé en ce qu'on traite le cuir, avant imprégnation par les substances chimiques fluorées ou en même temps que cette imprégnation, avec des résines, des composés de l'ammonium quaternaire, des amines ou des polymères, les polymères pouvant être polymérisés à partir des monomères suivants : acétate de vinyle, éthylène, styrène, anhydride maléique, acide maléique, monoesters et diesters de l'acide maléique, N-vinyl-N-méthylacétamide, vinylformamide, chlorure de diallyldiméthylammonium

25

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise les résines, composés de l'ammonium quaternaire, amines ou polymères en une quantité de 0,05 à 10 % en poids par rapport au poids après écharnage ou de 0,1 à 20 % en poids par rapport au poids à sec.

35

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on combine l'imprégnation avec les substances chimiques fluorées et les substances auxiliaires avec une imprégnation de remplissage destinée à fermer les espaces intermédiaires entre fibres.

40

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le procédé est utilisé avant ou pendant chaque opération après le tannage, de préférence après l'acidification.

45

50

55